

24. 9. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JP04/14434

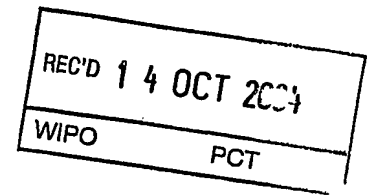
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月26日

出願番号
Application Number: 特願2003-335442
[ST. 10/C]: [JP2003-335442]

出願人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

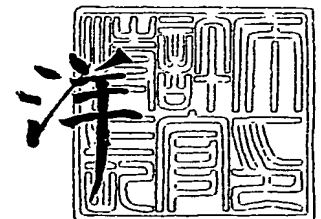


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 SDP4757
【提出日】 平成15年 9月26日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01G 9/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 内藤 一美
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目13番9号
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
 【代表者】 大橋 光夫
【代理人】
 【識別番号】 100081086
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大家 邦久
 【電話番号】 03(3669)7714
【代理人】
 【識別番号】 100117732
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小澤 信彦
 【電話番号】 03(3669)7714
【代理人】
 【識別番号】 100121050
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 林 篤史
 【電話番号】 03(3669)7714
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 043731
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0213106

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

表面に誘電体層を形成した導電体を一方の電極とし、該導電体を陽極として通電手法によって導電体上に形成した半導体層を他方の電極とするコンデンサの製造方法において、通電前に誘電体層上に微小突起物を形成することを特徴とするコンデンサの製造方法。

【請求項 2】

微小突起物が、島状及び／または羽毛状である請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 3】

微小突起物の幅が、0.1～60 nm である請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 4】

微小突起物の大部分が導電体の外表面と外表面から 10 μm 以内の内部細孔表面に存在する請求の範囲 1 乃至 3 のいずれかに記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 5】

微小突起物が、金属酸化物、金属塩、遷移元素を含む無機化合物、遷移元素を含む有機化合物、及び高分子化合物から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 6】

導電体が、金属、無機半導体、有機半導体及びカーボンから選ばれる少なくとも 1 種またはそれらの混合物である請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 7】

導電体が、金属、無機半導体、有機半導体及びカーボンから選ばれる少なくとも 1 種またはそれらの混合物の導電体を表層に有する積層体である請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 8】

誘電体層が、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 等の金属酸化物から選ばれる少なくとも 1 つを主成分とするものである請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法。

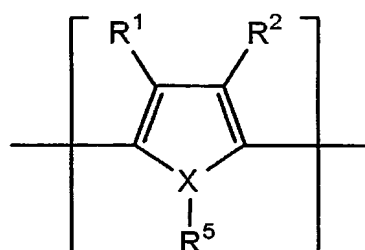
【請求項 9】

半導体層が、有機半導体層及び無機半導体層から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法。

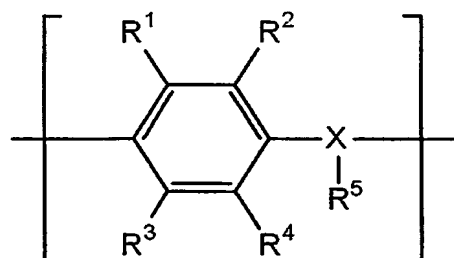
【請求項 10】

有機半導体が、ベンゾピロリン 4 量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式 (1) または (2)

【化 1】



(1)



(2)

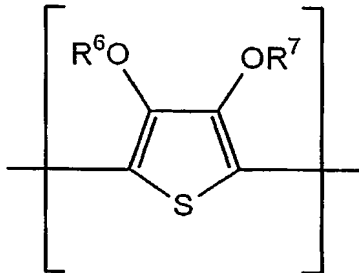
(式 (1) 及び (2) において、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基または炭素数 1～6 のアルコキシ基を表わし、これらは互いに同一であっても相違してもよく、X は酸素、イオウまたは窒素原子を表わし、 R^5 は X が窒素原子のときのみ存在して水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基を表わし、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は、互いに結合して環状になっていてもよい。)

で示される繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドーブした導電性高分子を主成分とした有機半導体から選択される少なくとも1種である請求項9記載のコンデンサの製造方法。

【請求項11】

一般式(1)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が、下記一般式(3)

【化2】



(3)

(式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)

で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子である請求項10記載のコンデンサの製造方法。

【請求項12】

導電性高分子が、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体及び共重合体から選択される請求項11記載のコンデンサの製造方法。

【請求項13】

導電性高分子、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)である請求項12記載のコンデンサの製造方法。

【請求項14】

無機半導体が、二酸化モリブデン、二酸化タングステン、二酸化鉛、及び二酸化マンガニから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項9に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項15】

半導体の電導度が $10^{-2} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲である請求項9記載のコンデンサの製造方法。

【請求項16】

請求項1乃至15のいずれかに記載の製造方法で作製されたコンデンサ。

【請求項17】

半導体の含浸率が85%以上である請求項16に記載のコンデンサ。

【請求項18】

請求項16または17に記載のコンデンサを使用した電子回路。

【請求項19】

請求項16または17に記載のコンデンサを使用した電子機器。

【書類名】明細書

【発明の名称】コンデンサの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、容量出現率が良好で、低ESRであるコンデンサの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

パソコン等に使用される中央演算処理装置（CPU）周りのコンデンサは、電圧変動を抑え、高リップル（ripple）通過時の発熱を低くするために、高容量かつ低ESR（等価直列抵抗）であることが求められている。一般に、アルミ固体電解コンデンサや、タンタル固体電解コンデンサが使用されている。

【0003】

固体電解コンデンサは、表面層に微細の細孔を有するアルミ箔や、内部に微小な細孔を有するタンタル粉の焼結体を一方の電極（導電体）として、該電極の表層に形成した誘電体層と該誘電体層上に設けられた他方の電極（通常は、半導体層）とから構成されている。

【0004】

誘電体層上に半導体層が形成される割合を含浸率と呼称し、含浸率は半導体の代わりに電解液を含浸させた時に出現する容量を100%とし、半導体層形成時の容量との比（100分率）で定義される。

【0005】

半導体層を誘電体層の上に形成する方法として数種類の方法があるが、その一つに通電手法による方法がある。例えば、半導体層として金属酸化物を直流通電で形成する方法（特許第1985056号；特許文献1）、半導体層として導電性化合物を交流通電で得る方法（特許第2826341号；特許文献2）、半導体層として導電性化合物を予め形成した化学重合層の上に直流通電によって得る方法（特許第3284993号；特許文献3）、半導体層として導電性高分子を予め設けた化学重合層の上に別途用意した外部電極を化学重合層の上に接触させて直流通電によって形成する方法（特許第1988457号；特許文献4）がある。

【0006】

【特許文献1】特許第1985056号

【特許文献2】特許第2826341号

【特許文献3】特許第3284993号

【特許文献4】特許第1988457号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

前記特許文献1及び2の方法によれば、ESRは良好であるが、半導体層形成に長時間を有し、通常の時間内では含浸率を大きくできないために容量を大きくできない。

特許文献2の方法では、工業的なレベルで多数個の導電体に同時に半導体層を形成する際に対極を必要とし、その対極にも半導体層が付着するという欠点がある。

特許文献3あるいは4の方法は、多数個の導電体に同時に半導体層を形成する場合に応用すると、化学重合層が邪魔をするためか通電による半導体層がうまく形成されないものが出現する。また、半導体層形成が良好なものは含浸率は大いだが、化学重合層を形成しているためにESR値が良好でないという欠点がある。

したがって、さらにESRが改良され、かつ容量の拡大されたコンデンサの製造方法が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、化学重合層を形成せずに誘

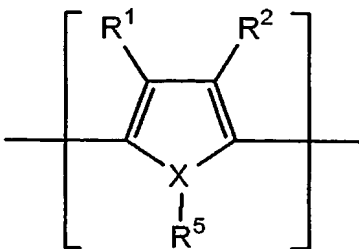
電体層上に特異な微小な突起物を形成することによって本課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

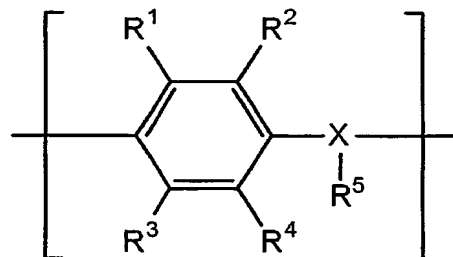
すなわち、本発明は、以下のコンデンサの製造方法及びそのコンデンサの製造法により作製したコンデンサに関する。

1. 表面に誘電体層を形成した導電体を一方の電極とし、該導電体を陽極として通電手法によって導電体上に形成した半導体層を他方の電極とするコンデンサの製造方法において、通電前に誘電体層上に微小突起物を形成することを特徴とするコンデンサの製造方法。
2. 微小突起物が、島状及び／または羽毛状である前記1に記載のコンデンサの製造方法。
3. 微小突起物の幅が、0.1～60 nmである前記1に記載のコンデンサの製造方法。
4. 微小突起物の大部分が導電体の外表面と外表面から10 μm以内の内部細孔表面に存在する前記1乃至3のいずれかに記載のコンデンサの製造方法。
5. 微小突起物が、金属酸化物、金属塩、遷移元素を含む無機化合物、遷移元素を含む有機化合物、及び高分子化合物から選ばれる少なくとも1種である前記1乃至4のいずれかに記載のコンデンサの製造方法。
6. 導電体が、金属、無機半導体、有機半導体及びカーボンから選ばれる少なくとも1種またはそれらの混合物である前記1に記載のコンデンサの製造方法。
7. 導電体が、金属、無機半導体、有機半導体及びカーボンから選ばれる少なくとも1種またはそれらの混合物の導電体を表層に有する積層体である前記1に記載のコンデンサの製造方法。
8. 誘電体層が、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 等の金属酸化物から選ばれる少なくとも1つを主成分とするものである前記1に記載のコンデンサの製造方法。
9. 半導体層が、有機半導体層及び無機半導体層から選ばれる少なくとも1種である前記1に記載のコンデンサの製造方法。
10. 有機半導体が、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式(1)または(2)

【化1】



(1)



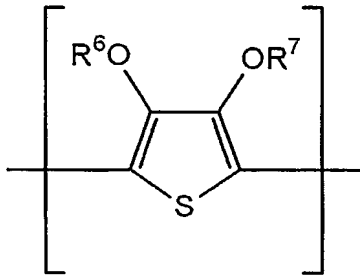
(2)

(式(1)及び(2)において、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表わし、これらは互いに同一であっても相違してもよく、Xは酸素、イオウまたは窒素原子を表わし、 R^5 はXが窒素原子のときのみ存在して水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表わし、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は、互いに結合して環状になっていてもよい。)

で示される繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドーブした導電性高分子を主成分とした有機半導体から選択される少なくとも1種である前記9記載のコンデンサの製造方法。

11. 一般式(1)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が、下記一般式(3)

【化 2】



(3)

(式中、R⁶ 及び R⁷ は、各々独立して水素原子、炭素数 1 乃至 6 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2 つの酸素元素を含む少なくとも 1 つ以上の 5 ～ 7 員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)

で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子である前記 10 記載のコンデンサの製造方法。

12. 導電性高分子が、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフエン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体及び共重合体から選択される前記 11 記載のコンデンサの製造方法。

13. 導電性高分子、ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフエン) である前記 12 記載のコンデンサの製造方法。

14. 無機半導体が、二酸化モリブデン、二酸化タングステン、二酸化鉛、及び二酸化マンガンをから選ばれる少なくとも 1 種の化合物である前記 9 に記載のコンデンサの製造方法。

15. 半導体の電導度が $10^{-2} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲である前記 9 記載のコンデンサの製造方法。

16. 前記 1 乃至 15 のいずれかに記載の製造方法で作製されたコンデンサ。

17. 半導体の含浸率が 85% 以上である前記 16 に記載のコンデンサ。

18. 前記 16 または 17 に記載のコンデンサを使用した電子回路。

19. 前記 16 または 17 に記載のコンデンサを使用した電子機器。

【0010】

本発明のコンデンサの製造方法及びコンデンサ例の形態について説明する。

本発明に使用される導電体の例としては、金属、無機半導体、有機半導体、カーボンから選ばれた少なくとも 1 種の導電体またはそれらの混合物、またはそれらの表層に導電体を積層した積層体が挙げられる。

【0011】

無機半導体として、二酸化鉛、二酸化モリブデン、二酸化タングステン、一酸化ニオブ、二酸化スズ、一酸化ジルコニウム等の金属酸化物が挙げられ、有機半導体としてポリピロール、ポリチオフエン、ポリアニリン及びこれら高分子骨格を有する置換体、共重合体等の導電性高分子、テトラシアノキノジメタンとテトラチオテトラセンとの錯体、テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 塩等の低分子錯体が挙げられる。また、表層に導電体を積層した積層体としては、紙、絶縁性高分子、ガラス等に前記導電体を積層した積層体が挙げられる。

【0012】

導電体として金属を使用する場合、LC 値を低下させる等のコンデンサ特性の改良のために金属の一部を、炭化、燐化、ホウ素化、窒化、硫化から選ばれる少なくとも 1 種の処理を行ってから使用してもよい。

【0013】

導電体の形状は特に限定されず、箔状、板状、棒状、あるいは粉状の導電体を成形し、または成形後に焼結して用いられる。導電体表面をエッチング等で処理して、微細な細孔を有するようにしてもよい。とりわけ粉状の導電体の焼結体形状のもの、または表面に微細な細孔を有するようにして導電体の表面積を増加させたものがコンデンサの単位堆積あたりの容量が大きくなるために好ましい。粉状の導電体を成形または成形後焼結した形状とする場合には、成形時の圧力を適当に選択することによって、成形または焼結後の導電体の内部に微小な細孔を設けることができる。

【0014】

半導体層を形成するための通電前に誘電体層上に微小突起物を形成する本発明の方法によれば、半導体の含浸率を向上させることができる。

本発明の方法は、特に、半導体の高い含浸率の得られにくい導電体に応用すると効果的であり、例えば焼結体形状の導電体の場合、タンタル金属粉材料の焼結体では、 CV 値（電解液で測定したときの容量と化成電圧の積）が10万 CV/g 以上、ニオブ金属粉材料の焼結体では、 CV 値が17万 CV/g 以上で、各々の大きさが 5 mm^3 以上の導電体について応用すると効果的であり、また、エッチングされた箔形状の導電体の場合は、 $1000\text{ }\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{cm}^2$ 以上でエッチングによる細孔深さが $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上の導電体に応用すると効果的である。

【0015】

また、粉状の導電体を成形または成形後焼結した形状とする場合は、成形時に別途用意した引き出しリード（リード線またはリード箔）の一部を導電体と共に成形し、引き出しリードの成形外部の箇所を、コンデンサの一方の電極の引き出しリードとすることもできる。勿論、導電体に引き出しリードを直接接続することも可能である。

【0016】

本発明の導電体表面に形成される誘電体層としては、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 等の金属酸化物から選ばれる少なくとも1つを主成分とする誘電体層、セラミックコンデンサやフィルムコンデンサの分野で従来公知の誘電体層が挙げられる。前者の金属酸化物から選ばれる少なくとも1つを主成分とする誘電体層の場合、金属酸化物の金属元素を有する前記導電体を鉍酸や有機酸を含有した電解液中で化成することによって誘電体層を形成すると得られるコンデンサは、極性を持つ電解コンデンサとなる。セラミックコンデンサやフィルムコンデンサで従来公知の誘電体層の例としては、特開昭63-29919号公報、特開昭63-34917号公報に記載された誘電体層を挙げることができる。また、金属酸化物から選ばれる少なくとも1つを主成分とする誘電体層やセラミックコンデンサやフィルムコンデンサで従来公知の誘電体層を複数積層して使用してもよい。また、金属酸化物から選ばれる少なくとも1つを主成分とする誘電体やセラミックコンデンサやフィルムコンデンサで従来公知の誘電体を混合した誘電体層でもよい。

【0017】

本発明の方法においては、半導体層の形成割合を高めるための前処理として、誘電体層上に微小突起物を形成しておくことが重要である。

【0018】

誘電体層上に微小突起物を形成する材料としては、無機または有機の材料から選ばれた少なくとも1種の材料が挙げられる。無機の材料としては従来公知の金属酸化物、金属塩、遷移元素を含む無機化合物等が例示できる。有機の材料としては、有機酸あるいは有機塩基の塩類、遷移元素を含む有機化合物、高分子化合物等が例示できる。無機または有機の材料は、絶縁体であっても半導体または導体であってもよいが、作製したコンデンサの ESR 値を小さくするためには、電導度 $10^{-2} \sim 10^3\text{ S}/\text{cm}$ の範囲の半導体、または導体が好ましい。微小突起物形成材料が誘電体層の全面を覆って層状になると作製したコンデンサの ESR 値が大きくなり好ましくない。無機または有機の材料を、表面に誘電体層を有する前記導電体に接触させることにより、誘電体上に複数の微小突起物を形成することができる。固体の無機または有機材料の場合は、適当な溶媒に溶解させることによって導電体に接触させ、後に溶媒を乾燥飛散させることに微小突起物を形成することがで

きる。あるいは、溶液の代わりに微小突起物材料が分散しているゾルを用いても良い。無機または有機の材料の前駆体を導電体上で反応させて微小突起物としてもよい。

【0019】

誘電体層上に形成される微小突起物の形状は多様であるが、粒状、島状、羽毛状またはこれら形状が混合したものが、ESR値が低く含浸率が良好なコンデンサが作製できるために好ましい。また、微小突起物の大きさは、その形状により異なるが、粒状あるいは島状のものでは幅及び高さが、 $0.1\text{ nm} \sim 120\text{ nm}$ 、好ましくは $0.5\text{ nm} \sim 60\text{ nm}$ 、より好ましくは $1\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ 、羽毛状のものでは幅が前記粒状あるいは島状と同程度で、高さ（長さ）が $0.1 \sim 600\text{ nm}$ 、好ましくは $1\text{ nm} \sim 120\text{ nm}$ であるときに、作製したコンデンサのESR値が低くなり好ましい。

導電体が成形体、焼結体またはエッチング細孔を有する形状の場合、微小突起物の大半（50%以上、好ましくは80%以上）が存在する箇所が、導電体の外表面（走査型電子顕微鏡（SEM）で目視確認できる内部細孔を含まない外表面）と外表面から $10\text{ }\mu\text{m}$ 以内の内部（破断した導電体のSEM観察より確認できる；図4に後述の実施例2で形成した焼結体の破断面の元の表面から $3\text{ }\mu\text{m}$ 部分の5万倍のSEM写真を示す。）である場合に、ESR値が低く含浸率が良好なコンデンサが作製できるために好ましい。

【0020】

微小突起物の形成割合は、10万倍のSEM写真観察で 300 nm^2 程度の観察点10か所の平均として、平面 300 nm^2 あたり、短幅 $1 \sim 10\text{ nm}$ の微小突起物が1~1000個存在することが好ましく、3~100個存在することがより好ましい。

【0021】

本発明の微小突起物の1例（後述の実施例及び比較例で形成したもの）のSEM写真（10万倍）を図1（実施例3）と図2（実施例2）に示す。また、突起物未形成表面のSEM写真（10万倍）を図3（比較例2）に示す。図1と図2は、共に焼結体形状の導電体の表面に誘電体層が形成されており、図1では島状の微小突起物が、図2では羽毛状または島状の突起物が見られる。

【0022】

本発明では、上述したように微小突起物を有する導電体を陽極として通電手法によって導電体の誘電体層上に半導体層を形成するが、微小突起物が形成されている箇所の誘電体層が不安定であるためか電流が流れやすく、比較的短時間で半導体層が良好に形成される。その結果、作製したコンデンサのESR値が良好になり、含浸率が大きく容量出現率が良好なコンデンサが得られると考えられる。

【0023】

なお、突起物が微小であるため、微小突起物の存在により生ずる電気抵抗の増加は小さく、また突起物が微小であるため半導体の含浸に支障はない。

【0024】

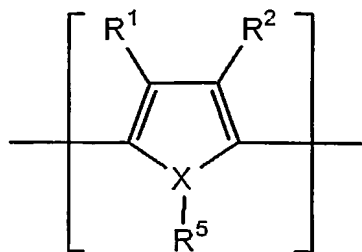
本発明で微小突起物を有する導電体の誘電体層に通電手法により形成する半導体としては、有機半導体及び無機半導体から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

【0025】

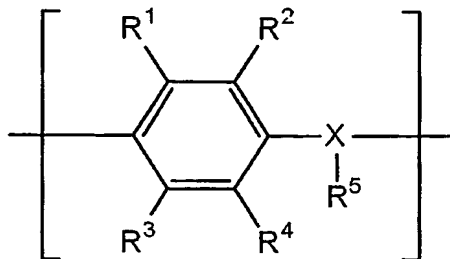
有機半導体の具体例としては、下記一般式（1）または（2）で示される繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドーブした導電性高分子を主成分とした有機半導体が挙げられる。

【0026】

【化3】



(1)



(2)

【0027】

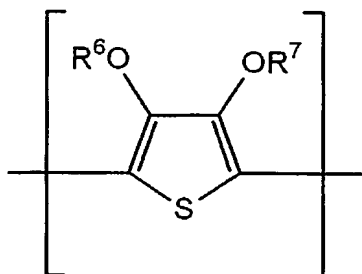
式(1)及び(2)において、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表し、これらは互いに同一であっても相違してもよく、 X は酸素、イオウまたは窒素原子を表し、 R^5 は X が窒素原子のときのみ存在して水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は、互いに結合して環状になっていてもよい。

【0028】

さらに、本発明においては、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子は、好ましくは下記一般式(3)で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子が挙げられる。

【0029】

【化4】



(3)

【0030】

式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものも含まれる。

【0031】

このような化学構造を含む導電性高分子は、荷電されており、ドーパントがドーブされる。ドーパントは特に限定されず公知のドーパントが使用できる。

【0032】

式(1)乃至(3)で示される繰り返し単位を含む高分子としては、例えば、ポリアニン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体や共重合体などが挙げられる。中でもポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体(例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)等)が好ましい。

【0033】

無機半導体の具体例として、二酸化モリブデン、二酸化タングステン、二酸化鉛、二酸

化マンガン等から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

【0034】

上記有機半導体及び無機半導体として、電導度 $10^{-2} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのESR値が小さくなり好ましい。

【0035】

上記半導体層を導電体に形成する一例について説明する。微小突起物が形成されたを別途用意された半導体層形成溶液に漬け、導電体を陽極として半導体層形成溶液中に設けられた陰極板に対して通電することにより半導体層が形成される。通電手法として定電圧法、定電流法またはこれらの組み合わせがあるが、複数の導電体を同時に通電して半導体層を形成する場合は、半導体層を安定に形成するために定電流法を用いることが好ましい。

【0036】

通電時間や所定電流値は、使用する導電体の種類、大きさ、密度、形成した誘電体層の種類、厚さ、形成する半導体層の種類等によって変化するために、予備実験によって決定される。予備実験の1手法として、半導体層の質量を管理することによって所定定電流値の良否を判断することができる。例えば、予め各定電流値で（通電時間、半導体質量）プロットを行い、このプロットが飽和値に達した半導体質量が最大になるときの定電流値を選択する方法を挙げることができる。

【0037】

また、定電流法を用いた場合、通電時の初期の電圧値は、所定定電流値によって決まる値をもつ。前述した化成によって形成した誘電体層の場合、初期電圧値は、化成電圧以上になることもある。

【0038】

半導体層形成溶液には、通電により半導体となる原料や、場合によっては前述したドーパント（例えば、アリアルスルホン酸または塩、アルキルスルホン酸または塩、各種高分子スルホン酸または塩、及び前記の各置換基を有する化合物等の公知のドーパント）が溶解していて通電することにより誘電体層上に半導体層が形成される。半導体層形成溶液の温度・pHは、予備実験によって半導体層が形成しやすい条件が決定される。半導体層形成溶液中に設けた陰極板とは、通電時の対陰極として使用されるもので、電導性材料、特に金属の箔や板が用いられる。複数の導電体に同時に半導体層を形成する場合、少なくとも1箇所の給電部に電氣的に接続している複数枚の陰極板を使用して、半導体層形成溶液に漬けられた複数の導電体全てに均一に配電できるように配置されることが好ましい。

【0039】

本発明においては、通電した後に、半導体層が形成されたことにより生じる誘電体層の微小な欠陥を修復するために、再化成（誘電体層を化成で形成しない場合は、1回目の化成）を行ってもよい。また、通電と再化成を複数回繰り返してもよいし、繰り返しの通電条件を変更してもよい。通常、通電を止める場合、半導体層形成溶液から導電体を引き上げて洗浄・乾燥を行うが、通電・通電停止・洗浄・乾燥工程の繰り返しの複数回行ってから再化成工程に入れてもよい。理由は定かでないが、続けて通電を行うよりも通電時間を同じにして通電・通電停止・洗浄・乾燥を行うことを繰り返すほうが、半導体質量が上昇する場合がある。

【0040】

再化成は、前述した化成による誘電体層の形成方法と同様にして行うことができる。再化成電圧は、化成電圧以下で行われる。

【0041】

本発明では、前述した方法等で形成された半導体層の上に電極層が設けられる。電極層としては、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムの付着等により形成することができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペースト等が好ましいが、これらは1種

を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペーストを適用した後、空气中に放置するか、または加熱して固化せしめる。

【0042】

導電ペーストは、樹脂と金属等の導電粉が主成分とし、場合によっては樹脂を溶解するための溶媒や樹脂の硬化剤等が加えられているが、溶媒は固化時に飛散する。

【0043】

樹脂として、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、フッ素樹脂、エステル樹脂、イミドアミド樹脂、アミド樹脂、スチレン樹脂、ウレタン樹脂等の公知の各種樹脂が使用される。

【0044】

導電粉としては、銀、銅、アルミニウム、金、カーボン、ニッケル及びこれら金属を主成分とする合金の粉、これら金属が表層にあるコート粉やこれらの混合物粉の少なくとも1種が使用される。

【0045】

導電粉は、通常40～97質量%含まれている。40%以下であると作製した導電ペーストの導電性が小さく、また97%を超えると、導電ペーストの接着性が不良になるために好ましくない。導電ペーストに前述した半導体層を形成する導電性高分子や金属酸化物の粉を混合して使用しても良い。

【0046】

メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミニウムメッキ等が挙げられる。また蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀等が挙げられる。

【0047】

具体的には、例えば半導体層が形成された陽極基体の上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し導電体層が形成される。

【0048】

このようにして電極層まで積層して陰極部を形成したコンデンサ素子が作製される。

以上のような構成の本発明のコンデンサ素子は、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属性の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装などの外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができる。これらの中でも、とりわけ樹脂モールド外装を行ったチップ状コンデンサが、小型化と低コスト化が簡単にできるのが好ましい。

【0049】

樹脂モールド外装に使用される樹脂の種類として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等固体電解コンデンサの封止に使用される公知の樹脂が採用できるが、各樹脂とも一般に市販されている低応力樹脂を使用すると、封止時におきるコンデンサ素子への封止応力の発生を緩和することができるために好ましい。また、樹脂封口するための製造機としてトランスファーマシンが好んで使用される。

【0050】

このように作製されたコンデンサは、電極層形成時や外装時の熱的及び／または物理的な誘電体層の劣化を修復するために、エージング処理を行っても良い。エージング方法は、コンデンサに所定の電圧（通常、定格電圧の2倍以内）を印加することによって行われる。エージング時間や温度は、コンデンサの種類、容量、定格電圧によって最適値が変化するので予め実験によって決定されるが、通常、時間は、数分から数日、温度は電圧印加治具の熱劣化を考慮して300℃以下で行われる。エージングの雰囲気は、空気中でも良いし、Ar、N、He等の不活性ガス中でも良い。また、減圧、常圧、加圧下のいずれの条件で行っても良いが、水蒸気を供給しながら、または水蒸気を供給した後に前記エージングを行うと誘電体層の安定化が進む場合がある。水蒸気の供給方法の1例として、エージングの炉中に置いた水溜めから熱により水蒸気を供給する方法が挙げられる。

【0051】

電圧印加方法として、直流、任意の波形を有する交流、直流に重畳した交流やパルス電流等の任意の電流を流すように設計することができる。エージングの途中に一旦電圧印加を止め、再度電圧印加を行うことも可能である。

【0052】

本発明の方法で製造されるコンデンサは、例えば、中央演算回路や電源回路等の高容量で低ESRのコンデンサを必要とする回路に好ましく用いることができる。これらの回路は、パソコン、サーバー、カメラ、ゲーム機、DVD、AV機器、携帯電話等の各種デジタル機器や、各種電源等の電子機器に利用可能である。本発明の方法で製造されるコンデンサは、高容量でESR性能が良いことから、これを用いることにより性能が良好な電子回路及び電子機器を得ることができる。

【発明の効果】

【0053】

本発明は、表面に誘電体層を形成した導電体を一方の電極とし、該導電体を陽極として通電手法によって導電体上に形成した半導体層を他方の電極としたコンデンサの製造方法において、通電前に誘電体層上に微小突起物を形成することを特徴とするコンデンサの製造方法を提供したものである。

本発明によれば、容量出現率が良好なために高容量で低ESRであるコンデンサを得ることができる。

【実施例】

【0054】

以下、本発明の具体例についてさらに詳細に説明するが、以下の例により本発明は限定されるものではない。

【0055】

実施例1:

CV (容量と化成電圧の積) 15万/gのタンタル粉と0.24mmφのタンタルリード線を使用して成形し、大きさ4.5×1.0×1.5mmの焼結体を作製した(焼結温度1300℃、焼結時間20分、焼結体密度6.2g/cm³、焼結体の1.0×1.5mmの面中央部に垂直にTaリード線が植設されていて焼結体内部に4mm入り、外部に10mm出ている)。別途用意した長さ250mm幅30mm厚さ2mmのポリイミド製樹脂板(印刷配線により、表面に32個の導電体用の接続端子と定電流ダイオードの各アノードを接続して板左側の給電端子に至る回路、及び裏面に表面の導電体用の接続端子とのみ電氣的に接続し、整流ダイオードを介して板右側の化成用給電端子に至る回路が設けられている)に左右30mmを残して前記焼結体32個の各リード線を等間隔かつ等寸に整列接続した。このような樹脂板20枚を5mm間隔に並列に並べ、樹脂板の左右15mmのところ電氣的に接続するように金属製フレーム(左右中央部が絶縁されていて、樹脂板に設けた表裏左右の給電端子が絶縁される)に配設した。金属製フレームに焼結体が640個等間隔に配置されていて、各焼結体はリード線を通して金属製フレームに設けた左右の給電端子に電氣的に接続されている。該金属製フレームに連なった焼結体を1ロットとして以下の各種操作を行った。

【0056】

該焼結体を1%磷酸水溶液中にリード線の一部を除いて浸漬し、金属製フレームの裏面右側の給電端子を利用してリード線を陽極とし水溶液中に配置したTa陰極板との間に10Vを印加し、80℃で10時間化成してTa₂O₅からなる誘電体酸化皮膜層を形成した。この焼結体のリード線を除いて、微小突起物形成溶液(モリブデン酸アンモン30gと硫酸ニッケル6水和物200gを水800gに溶解させ1N水酸化アンモンを250ml加えて作製)に浸漬し、金属製フレームの表面左側の給電端子を利用してリード線側を陽極に、微小突起物形成溶液中に設けたTa板を陰極として2.2Vで室温150分電解反応し、誘電体酸化皮膜層上にモリブデン酸化物を主成分とする微小析出物を形成した。SEM観察によると、幅10nm~30nmの粒子状の突起物が焼結体の表面と表層から100μm以内に大半が存在した。その後焼結体を溶液から引き上げ水洗乾燥した後、金属

製フレームの裏面右側の給電端子を利用し、0.1% 磷酸水溶液中で 8 V、80℃、30 分の再化成を行い、その後焼結体を水洗・乾燥した。

【0057】

次にリード線を除いて焼結体をエチレンジオキシチオフェン（モノマーが飽和濃度以下となる水溶液として使用）とアントラキノンスルホン酸が溶解した水と 20% エチレングリコール電解液（半導体層形成溶液）に漬け、金属製フレームの表面左側の給電端子を利用しリード線から電解液中に配置した負極のタンタル電極板との間に室温で 20 mA の直流定電流を 30 分流し、半導体層を形成するための通電を行った。焼結体を引上げ、未重合の材料が除去されるように水洗し、続いてエタノールで洗浄し乾燥した後、金属製フレームの裏面右側の給電端子を利用し、1% 磷酸水溶液中で誘電体層の微小な LC（漏れ電流）の欠陥を修復するための再化成（80℃、30 分、6 V）を行った。前記通電と再化成を 12 回繰り返した（最後 2 回の通電は 60 分を行った）後水洗し、続いてエタノールで洗浄し乾燥して半導体層を形成した。引き続き、リード線が植設されている面を除いて半導体層上にカーボンペーストと銀ペーストを順に付着させ乾燥し陰極層を設けて陰極部を形成し固体電解コンデンサ素子を作製した。

【0058】

別途用意した、表面に錫メッキした厚さ 100 μ m の銅合金リードフレーム（幅 3.4 mm の一対の先端部が 32 個存在し、両先端部には同一平面に投影して 1.0 mm の隙間がある。）の一対の先端部の上面に、前記した固体電解コンデンサ素子 2 個の陰極部面（4.5 mm \times 1.5 mm の面）と陽極リード線（一部切断除去した）とを各々方向を揃えて隙間無く載置し、前者は、陰極部と同一の銀ペーストの固化で、後者は、スポット溶接で電氣的・機械的に接続した。ついで前記リードフレームの一部を残してエポキシ樹脂でトランスファーマー成形して樹脂外装し、さらに、リードフレームの樹脂外部の所定部を切断後外装部に沿って折り曲げ加工した。引き続き 185℃ で外装樹脂を硬化させた後に、105℃、4 V で 4 時間エージング処理を行い、大きさ 7.3 \times 4.3 \times 1.8 mm のチップ状固体電解コンデンサを 320 個作製した。

【0059】

比較例 1:

実施例 1 で、微小突起物を形成せずに表面に誘電体層を形成した焼結体を半導体層形成溶液に漬け、2 mA で 30 時間通電することと実施例 1 と同様な再化成を繰り返すことを 8 回行い半導体層を形成した以外は実施例 1 と同様にしてチップ状固体電解コンデンサを 206 個（半導体層形成が比較的的良好であった 412 個のコンデンサ素子から）作製した。

【0060】

実施例 2:

実施例 1 でタンタル焼結体の代わりにニオブ焼結体（CV 27 万/g の粉、窒化量 1 万 ppm、表面に自然酸化酸素量 8.4 万 ppm、焼結温度 1280℃、焼結時間 30 分、焼結体密度 3.4 g/cm³）を、タンタルリード線の代わりにニオブリード線を使用して、23 V の化成で Nb₂O₅ からなる誘電体酸化皮膜層を形成した。次に焼結体を 2% エチレンジオキシチオフェンアルコール溶液に浸漬した後引き上げ放置後 18% ナフタレンスルホン酸鉄アルコール溶液に浸漬し引き上げ 40℃ で 30 分放置後アルコールに浸漬するという一連の操作を 7 回繰り返すことにより誘電体層上にエチレンジオキシポリマーを主成分とする微小突起物を作製した。SEM 観察によると微小突起物は、幅 0.1 nm ~ 20 nm の島状または糸状であり、焼結体の表面と表層から 3 μ m 以内に大半が存在した。次に、0.1% 酢酸水溶液中で 17 V、80℃、30 分再化成し、水洗し、続いてエタノールで洗浄し乾燥した。その後、実施例 1 と同様にして通電・再化成（14 V）を繰り返して半導体層形成を行い、さらに陰極層形成・エージング（85℃、6 V、4 時間）してチップ状固体電解コンデンサを 320 個作製した。

【0061】

比較例 2:

実施例 2 で、微小突起物を形成する代わりに、微小突起物を形成するときに使用したエチレンジオキシチオフェンアルコール溶液の濃度を 20% にし、さらにアルコールに漬けることを行わずに、18% ナフタレンスルホン酸鉄アルコール溶液との浸漬を交互に 30 回行い、誘電体層を設けた導電体に化学重合層を形成した以外は実施例 2 と同様にしてチップ状固体電解コンデンサを 187 個（半導体層形成が比較的的良好であった 374 個のコンデンサ素子から）作製した。なお、前述した化学重合層は誘電体層を層状に覆っていた。

【0062】

実施例 3 :

実施例 1 で使用したタンタル粉の代わりに CV 値 7 万 / g のタンタル粉を用いて焼結体（焼結温度 1360℃、焼結時間 20 分、焼結体密度 6.0 g / cm³）を作製した以外は実施例 1 と同様にしてコンデンサを作製した。

【0063】

以上作製した各コンデンサについて容量、含浸率、ESR 値、及び LC 値を以下の方法により測定した。測定結果（平均値）を表 1 に示す。

コンデンサの容量：ヒューレットパッカード社製 LCR 測定器を用い、室温 120 Hz で測定した。

含浸率：前記コンデンサ容量を、誘電体層を形成した各導電体を 30% 硫酸中で測定した容量で除した数値の百分率。

ESR 値：コンデンサの等価直列抵抗を室温 100 kHz で測定した。

LC 値：室温において、所定の定格電圧（実施例 1、実施例 3 及び比較例 1 は 2.5V 値、実施例 2 及び比較例 2 は 4 V 値）を作製したコンデンサの端子間に 30 秒間印加し続けた後に測定した。

【0064】

【表 1】

表 1

		容量 ★ (μ F)	含浸率 ★ (%)	ESR ★ (m Ω)	LC ★ (μ A)
実施例	1	1071	85	8	33
	2	459	85	13	29
	3	509	91	13	6
比較例	1	945	75	9	39
	2	400	74	26	40

★ 実施例 1～3 は、コンデンサ 320 個の平均

比較例 1 は、コンデンサ 206 個の平均

比較例 2 は、コンデンサ 187 個の平均

【0065】

実施例 1 と比較例 1、実施例 2 と比較例 2、および実施例 3 を比べることにより、半導体層形成の通電前に誘電体層上に微小突起物を形成すると、容量出現率が良好で低 ESR 値を示すコンデンサが得られることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図 1】本発明例（実施例 3）による微小突起物を示す S E M 写真（1 0 万倍）である。

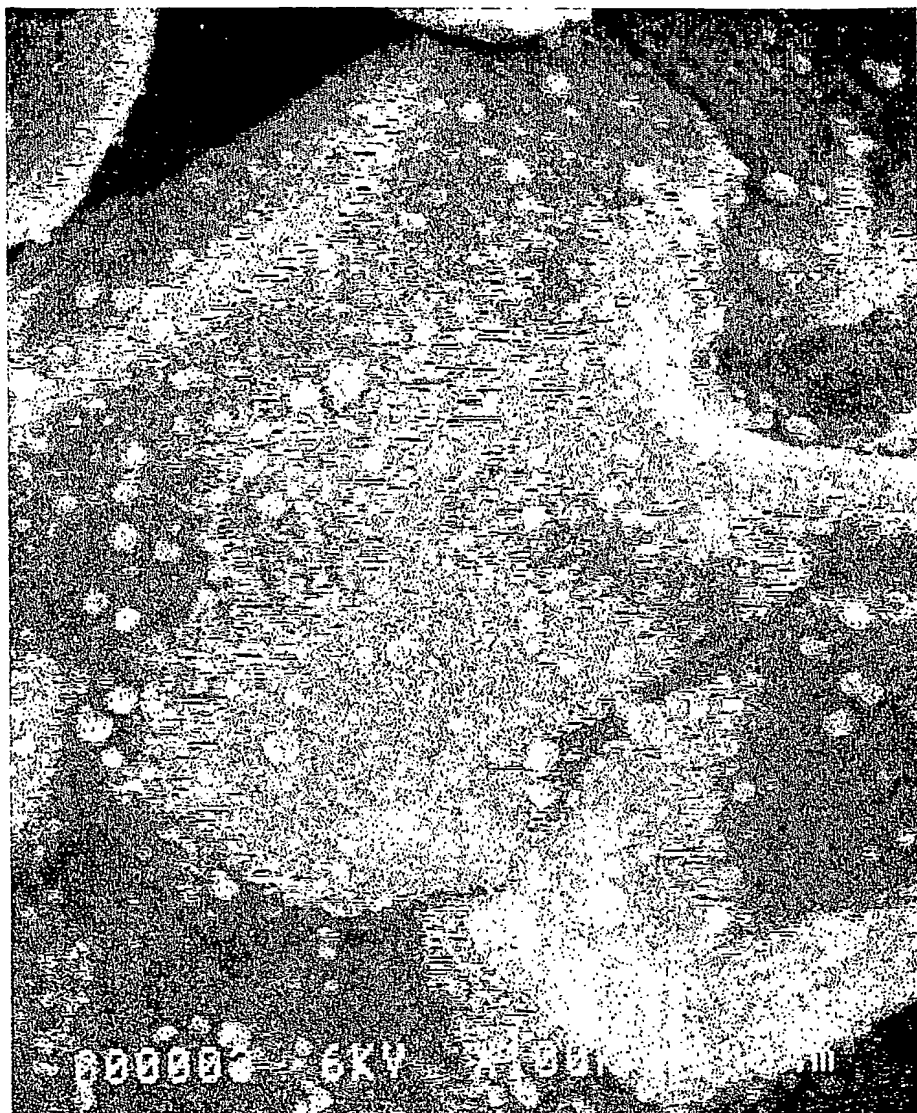
【図 2】本発明の別の例（実施例 2）による微小突起物を示す S E M 写真（1 0 万倍）である。

【図 3】突起物未形成表面を示す S E M 写真（1 0 万倍）である。

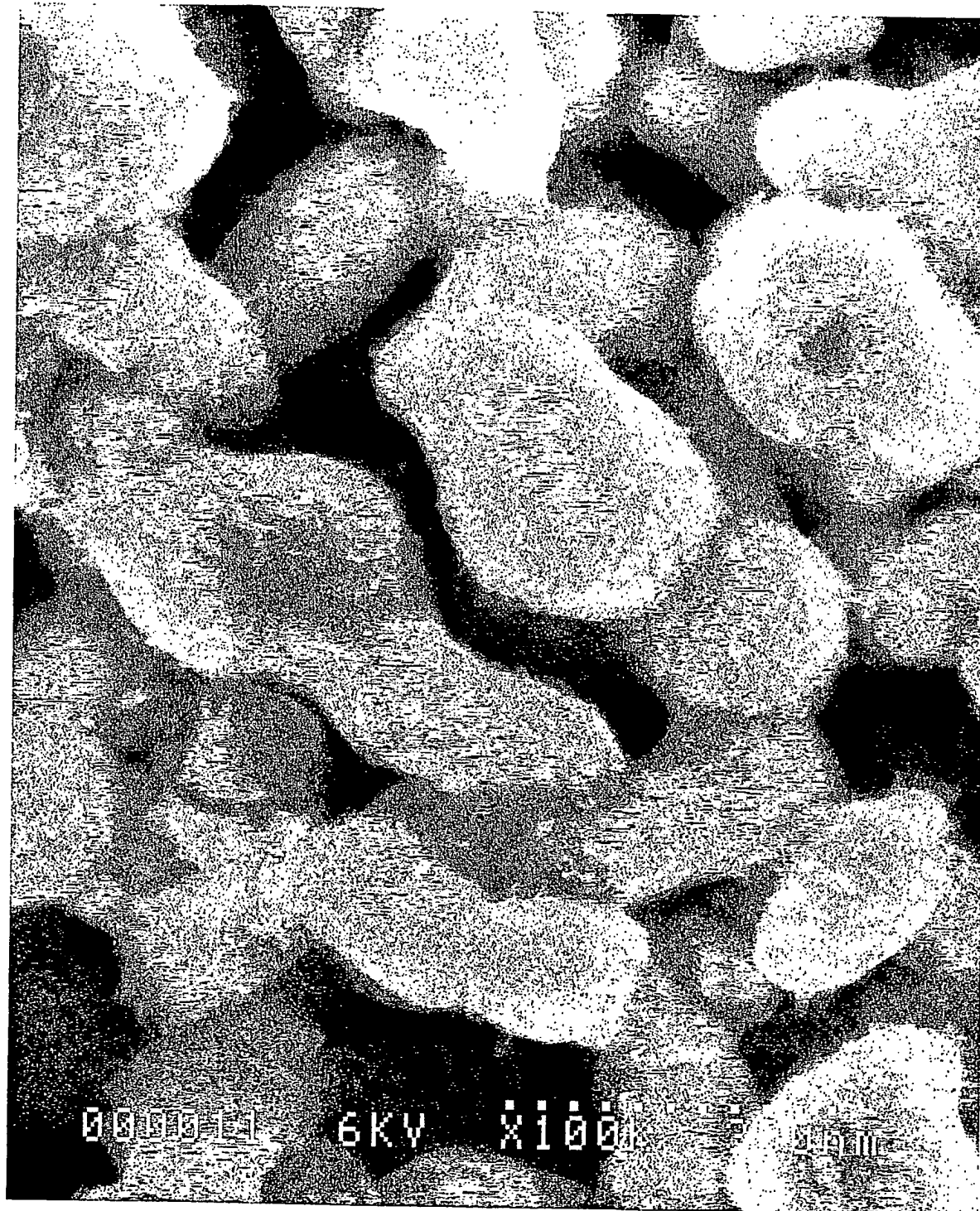
【図 4】本発明（実施例 2）による微小突起物形成表面から 3 μ m 下の焼結体断面の S E M 写真（5 万倍）である。

【書類名】図面

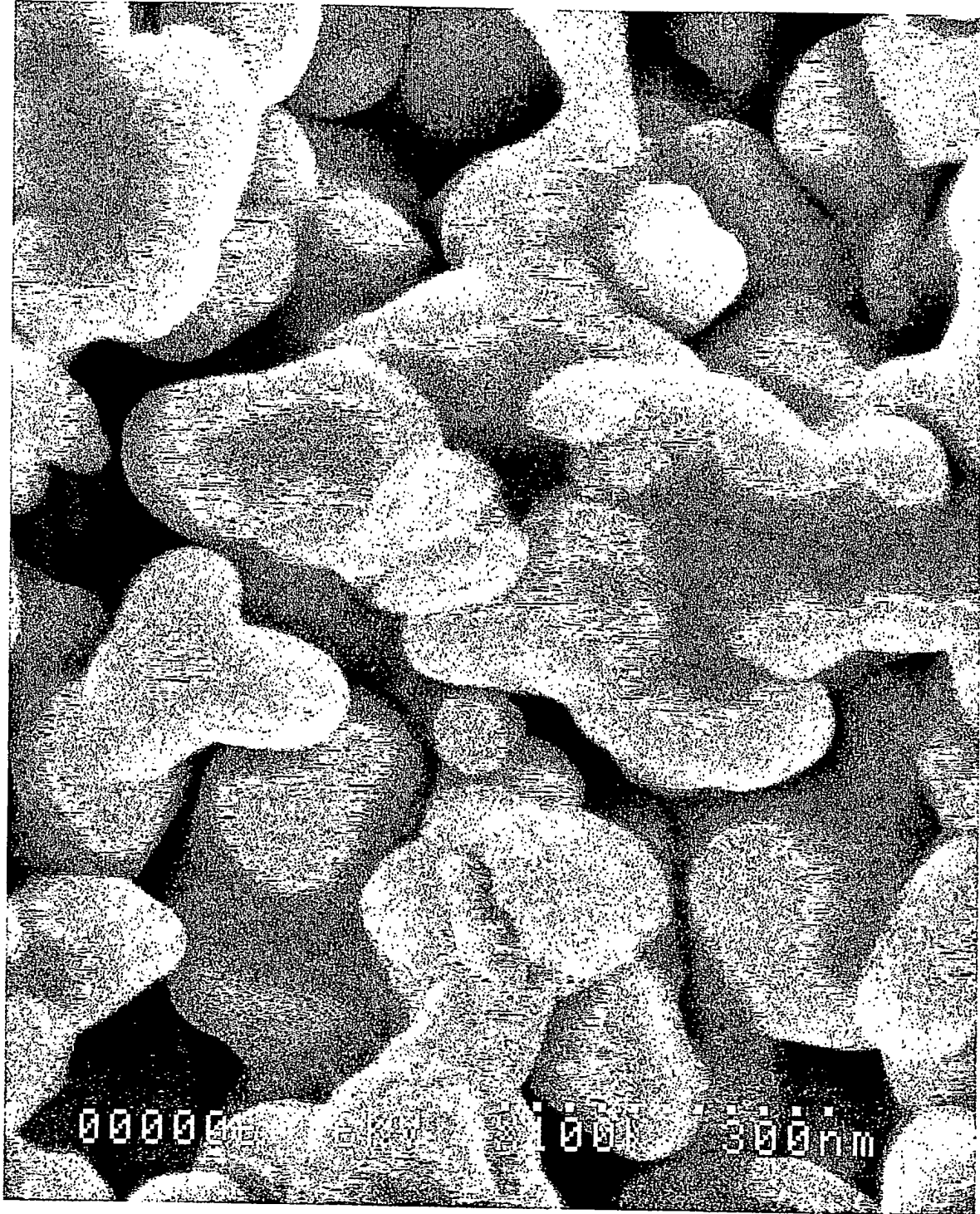
【図 1】



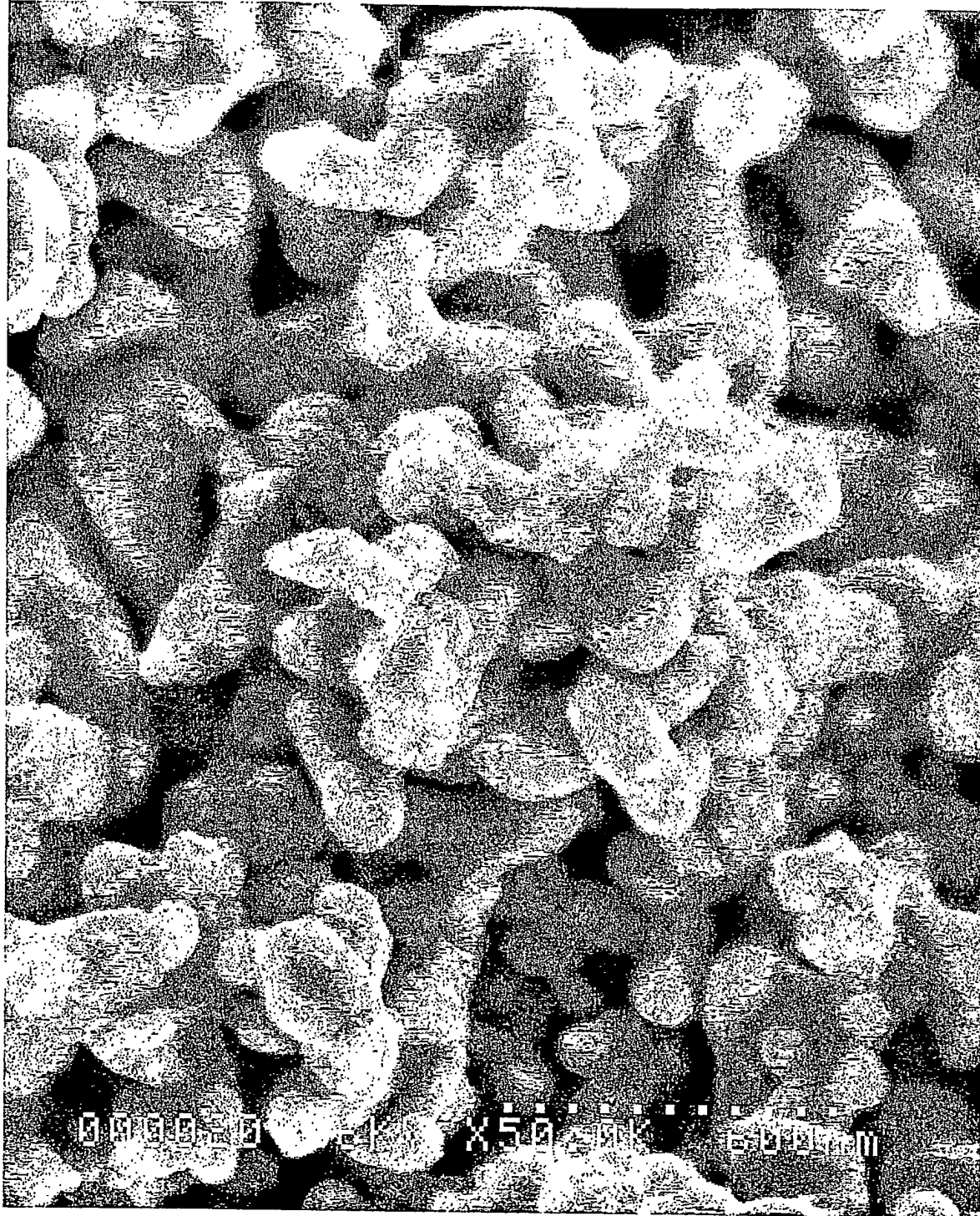
【図 2】



【図3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容量出現率が良好で低 E S R 値を示すコンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に誘電体層を形成した導電体を一方の電極とし、該導電体を陽極として通電手法によって導電体上に形成した半導体層を他方の電極としたコンデンサの製造方法において、通電前に誘電体層上に微小突起物を形成することを特徴とするコンデンサの製造方法、その方法で作製されたコンデンサ、そのコンデンサを使用した電子回路及び電子機器。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-335442
受付番号	50301594031
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成 15 年 10 月 2 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第二ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

【代理人】 申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

特願 2 0 0 3 - 3 3 5 4 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名 昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.